

10/539478

PCT/JP03/16650

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月 7日

出願番号  
Application Number: 特願2003-031353  
[ST. 10/C]: [JP2003-031353]

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

PCT

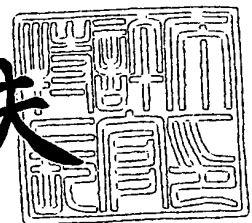
出願人  
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3007202

【書類名】 特許願

【整理番号】 31051

【提出日】 平成15年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 63/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

【氏名】 稲垣 京子

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

【氏名】 早川 聡

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

【氏名】 多保田 規

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

【氏名】 小田 尚伸

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悦司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709955

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルムおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主収縮方向の95℃における温湯収縮率が50%以上である熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、少なくともフィルム片面の最外層には、滑剤成分とスルホン酸系成分を含有する易滑層が形成されており、かつ、この易滑層同士の動摩擦係数 $\mu d$ が0.27以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項2】 前記易滑層は、23℃、65%RHにおける表面固有抵抗値： $\log \Omega$ が14.0未満である請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項3】 前記易滑層には、バインダーとして、ポリエステル系樹脂またはポリウレタン系樹脂が含まれている請求項1または2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項4】 前記滑剤成分が、易滑層100質量%中、10～60質量%含まれている請求項1～3のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項5】 前記スルホン酸系成分が、易滑層100質量%中、1～40質量%含まれている請求項1～4のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項6】 前記易滑層の付着量が、0.002～0.5g/m<sup>2</sup>である請求項1～5のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項7】 一方の面と他方の面が有機溶剤で接着可能である請求項1～6のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造する方法であって、溶融押出された未延伸ポリエステル系フィルムまたは一軸延伸ポリエステル系フィルムの少なくとも片面に、滑剤成分とスルホン酸系成分を含有する易滑層用塗布液を塗布した後、この塗布フィルムを二軸延伸または一軸延伸することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造

方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、滑り性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは、飲料ボトルのラベルとして用いたときの外面の滑り性が良好であり、自動販売機用の飲料ボトルのラベルとして好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

熱収縮性プラスチックフィルムは、加熱によって収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベル等の用途に広く用いられている。中でも、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエステル系フィルム等の延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器、ポリエチレン容器、ガラス容器等の各種容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で用されている。

### 【0003】

しかし、ポリ塩化ビニル系フィルムは、耐熱性が低い上に、焼却時に塩化水素ガスが発生したり、ダイオキシンの原因となる等の問題を抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムをPET容器等の収縮ラベルとして用いると、容器をリサイクル利用する際に、ラベルと容器を分離しなければならないという問題がある。

### 【0004】

一方、ポリスチレン系フィルムは、収縮後の仕上がり外観性が良好な点は評価できるが、耐溶剤性に劣るため、印刷の際に特殊な組成のインキを使用しなければならない。また、ポリスチレン系樹脂は、高温で焼却する必要がある上に、焼却時に多量の黒煙と異臭が発生するという問題がある。

### 【0005】

これらの問題のないポリエステル系フィルムは、ポリ塩化ビニル系フィルムや

ポリスチレン系フィルムに代わる収縮ラベルとして非常に期待されており、PET容器の使用量増大に伴って、使用量も増加傾向にある。

#### 【0006】

しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムも、その特性においてさらなる改良が求められていた。すなわち、収縮ラベルは、PET等の容器入り飲料の容器外面を被覆した状態で使用されるが、このラベルの滑性が不足していると、自動販売機内部での商品搬送の際に、商品が通路内で詰まって出口に到達しなかったり、商品同士がフィルム外面において付着しあって多重に排出されてしまうといった問題が発生したため、フィルム（ラベル）の滑性を向上してほしいという要望がユーザーサイドからあった。

#### 【0007】

これまでは、この問題を解決するための手段として、熱収縮性フィルムを得た後に、その外表面に易滑コート層を、別途、後加工により積層する方法も採られていたが、コスト面で問題があった（例えば、特許文献1）。

#### 【0008】

##### 【特許文献1】

特開2002-196677号公報

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、透明性、印刷性、溶剤接着性等の熱収縮性フィルムとしての基本特性を備えつつ、フィルム外面の滑性にも優れ、自動販売機内でのトラブルを起こさない低コストの熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することを課題とするものである。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、主収縮方向の95℃における湯収縮率が50%以上であるフィルムであって、少なくともフィルム片面の最外層には、滑剤成分とスルホン酸系成分を含有する易滑層が形成されており、かつ、この易滑層同士の動摩擦係数 $\mu_d$ が0.27以下であるところに特徴を有して

いる。この構成によって、自動販売機内でのトラブルを起こさない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができた。

#### 【0011】

前記易滑層は、23℃、65%RHにおける表面固有抵抗値： $10\text{ g}\Omega$ が14.0未満であることが好ましく、製造工程や印刷・接着等の2次加工時におけるロールへの巻き付き等のトラブルを抑制し、静電気による汚れを防いで美しい印刷面を保つことができる。

#### 【0012】

前記易滑層には、バインダーとしてポリエステル系樹脂またはポリウレタン系樹脂が含まれていることが好ましい。易滑層剥離等の不都合が避けられると共に、透明性に優れた積層フィルムを得ることができる。このとき、前記滑剤成分は、易滑層100質量%中10～60質量%含まれていることが好ましい。また、スルホン酸系成分は、易滑層100質量%中1～40質量%含まれていることが好ましい。このスルホン酸系成分としては、帯電防止性能に優れたスルホン酸塩化合物が好ましい。

#### 【0013】

前記易滑層の付着量は0.002～0.5g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、透明性と滑り性を容易に両立させることができる。また、この範囲であれば溶剤接着性に悪影響を与えないので、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、一方の面と他方の面が有機溶剤で接着可能である。

#### 【0014】

上記本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムを製造する方法としては、溶融押出された未延伸ポリエステル系フィルムまたは一軸延伸ポリエステル系フィルムの少なくとも片面に、滑剤成分とスルホン酸系成分を含有する易滑層用塗布液を塗布した後、この塗布フィルムを二軸延伸または一軸延伸する方法が好ましい。薄い易滑層を簡単に形成することができ、インラインコート法で易滑層が積層されたフィルムが得られるため、低コスト化が図れる。

#### 【0015】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムとは、公知の多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一のコポリエステル（三元以上の共重合体も含む）、あるいは、異なる組成のホモまたはコポリエステルを2種以上混合した混合物を用いて得られるものである。多価カルボン酸成分および多価アルコール成分については後述する。

#### 【0016】

本発明のポリエステル系フィルムは熱収縮性を示す必要があり、その目安として、95℃における温湯収縮率が50%以上でなければならない。この収縮率が50%未満では、収縮不足が生じたり、収縮仕上がり性が劣るためである。ここで本発明における「95℃における温湯収縮率」とは、熱収縮性ポリエステル系フィルム（易滑層等が積層されている場合は積層フィルム全体）を10cm×10cmの正形状に切り取り、95℃の温湯（熱水）に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げた後の試料の寸法（縦および横）を測定して、下記式によって算出される値であり、縦方向と横方向のうちの大きい方の値を主収縮方向の温湯収縮率とする。

$$\text{温湯収縮率 (\%)} = 100 \times (\text{加熱前寸法} - \text{加熱後寸法}) / \text{加熱前寸法}$$

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、その少なくとも片面の最外層に、易滑層が形成されている。本発明者等は、自動販売機内でのトラブルを防ぐためには、この易滑層同士の動摩擦係数 $\mu d$ を0.27以下にすればよいことを見出した。易滑層同士の動摩擦係数 $\mu d$ が0.27を超えると、自動販売機内部での商品搬送の際に、商品が通路内で詰まって出口に到達しなかったり、商品同士がフィルム外面において付着しあって多重に排出されてしまうが、0.27以下ではこのようなトラブルを可及的に防ぐことができた。特に、自動販売機内部通路や隣接商品との接触面積が大きく詰りが発生し易い角型のボトルであっても、 $\mu d$ が0.27以下であると、詰りの発生を防ぐことができる。より好ましい $\mu d$ の上限は0.25であり、さらに好ましい上限は0.23である。なお、フィルムの易滑層同士の動摩擦係数は、JIS K 7125に準拠して、23℃、65%RHの環境下で測定した値である。

#### 【0017】

上記易滑層には滑剤成分が含まれている。滑剤成分が含まれていないと、易滑層同士の動摩擦係数 $\mu d$ を0.27以下にすることができないためである。滑剤の好ましい量は、易滑層内での存在量（質量%）として10～60質量%である。10質量%未満では滑り性の改善効果が小さく、60質量%を超えると、易滑層の硬度低下や転写、あるいは印刷性の阻害等の不都合が起こることがある上に、溶剤接着性を低下させるおそれがあるため好ましくない。より好ましい滑剤成分量の下限は20質量%、上限は50質量%である。

#### 【0018】

滑剤としては、パラフィンワックス、あるいはマイクロクリスタリンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、エチレンアクリル系ワックス、ステアリン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、硬化ヒマシ油、ステアリン酸ステアリル、シロキサン、高級アルコール系高分子、ステアリルアルコール、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸鉛等が挙げられ、これらのうちの一種以上を添加することが好ましい。中でも、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスは、滑り性向上効果が大きく、特に好ましい。

#### 【0019】

また上記ワックス等の滑剤成分以外に、シリカ、チタニア、マイカ、タルク、炭酸カルシウム等の無機粒子、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、スチレン-ジビニルベンゼン系ポリマー、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミドイミド、ベンゾグアナミン等の有機粒子、あるいはこれらの表面処理品等を易滑層へ存在させることにより、滑り性をさらに向上させることができるが、表面凹凸の生成等によってフィルムの透明性が低下する傾向にあるため、透明性の要求度合いに応じて添加量を適宜調整することが推奨される。

#### 【0020】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの易滑層には、スルホン酸系成分も含まれている。このスルホン酸系成分は帯電防止剤として作用し、フィルムに静電気が発生するのを防止する。静電気は、加工時のトラブル、例えば製造工程や印刷、接着、その他の2次加工工程等において、フィルムがロールへ巻き付いたり、フィルムと接触した人体へショックを与えたり、取り扱い性が困難になって作業能率を低下させる要因となる。また、いわゆる印刷ヒゲの発生や、フィルム表面の汚れの原因になる等、商品価値の低下をもたらす。

#### 【0021】

このような帯電によるトラブルを防止する観点から、易滑層の表面固有抵抗値； $\log \Omega$ は14.0未満であることが好ましく、12.0以下であるとさらに好ましい。

#### 【0022】

帯電防止用のスルホン酸系成分としては、パラフィンスルホン酸ナトリウム等のパラフィンスルホン酸塩；アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩； $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ナトリウム等の $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩；「イゲポンT」として知られる高級脂肪酸アミドのアルキルスルホン酸塩；ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸塩；ジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム；アルキルフェニルオキサイドスルホン酸ナトリウム； $\alpha$ -スルホン化脂肪酸； $\alpha$ -スルホン化脂肪酸エステル；ジニルナフタレンスルホン酸バリウム等が挙げられる。

#### 【0023】

これらのスルホン酸系成分は、易滑層に帯電防止効果を付与するのみならず、易滑層形成用塗布液を水分散体にする際に界面活性剤効果も発揮して、安定な水系の塗布液を得ることができる。上記の中でも、水分散性の付与効果に優れており、良好な帯電防止効果を持ち、滑り性への悪影響も少ないことから、パラフィンスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムが好ましく使用される。上記利点に加え、パラフィンスルホン酸ナトリウムは、バインダーとして好適に使用されるポリエステル樹脂やポ

リウレタン樹脂との親和性が高く、易滑層が形成される熱収縮性ポリエステル系フィルムに対する密着性にも優れている点で最も好ましい。

#### 【0024】

スルホン酸系成分の添加量は、易滑層中の存在量として、1～40質量%が好ましい。1質量%未満では帯電防止性の改善効果が小さく、フィルムの表面固有抵抗値； $10\text{ g}\Omega$ を14.0未満にすることができない。ただし、40質量%を超えると、フィルムの滑り性が低下する上、透明性も低下するため好ましくない。より好ましいスルホン酸系成分の量の下限は5質量%、上限は35質量%である。

#### 【0025】

易滑層の必須成分は上述のように滑剤成分とスルホン酸系成分であるが、これらのみでポリエステル系フィルムの表面に層を形成すると、易滑層の剥離等のトラブルを避けにくいため、バインダー樹脂を用いて易滑層を形成することが好ましい。バインダー樹脂として使用可能なものは、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂あるいはその共重合体や変性樹脂、セルロース系樹脂等が挙げられる。特に、ポリエステル系樹脂とポリウレタン系樹脂は、滑剤と組み合わせることで良好な滑性を示す易滑層を形成することができ、フィルムからチューブを形成するときの溶剤接着性を劣化させることもないため、好ましく利用できる。

#### 【0026】

易滑層を形成する際には、上記バインダー樹脂と滑剤成分とスルホン酸系成分を混合した原料を溶融押し出しすることで基体フィルム表面に積層する方法も採用可能であるが、塗布液を塗工する方法が、簡便に均一な薄膜が得られる点で好ましい。塗布液としては、安全面、環境対応という観点から水分散体を用いることが好ましく、上記バインダー樹脂（特に、ポリエステル樹脂またはポリウレタン樹脂）の水分散体に滑剤成分とスルホン酸系成分を所定量添加すると共に、必要に応じて他の添加剤等を添加して混合して塗布液を調製し、これを、ポリエ

テル系フィルムの少なくとも片面に塗布して乾燥させればよい。なお、バインダー樹脂自体にスルホン酸（またはその塩）基を導入しておく、水分散性が向上するため好ましい。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムおよび易滑層の詳細な製造方法は後述する。

#### 【0027】

易滑層が形成される基体となるポリエステル系フィルムは、公知の多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一のコポリエステル（三元以上の共重合体も含む）、あるいは、異なる組成のホモまたはコポリエステルの2種以上混合した混合物を含む原料組成物から得られる。

#### 【0028】

多価カルボン酸成分としては、エチレンテレフタレートユニットを構成するテレフタル酸のほか、芳香族ジカルボン酸および脂環式ジカルボン酸のいずれもが用いられ得る。

#### 【0029】

芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等のベンゼンカルボン酸類；2,6-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸類；4,4'-ニジカルボキシジフェニル、2,2,6,6-テトラメチルビフェニル-4,4'-ジカルボン酸等のジカルボキシビフェニル類；1,1,3-トリメチル-3-フェニルインデン-4,5-ジカルボン酸およびその置換体；1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸およびその置換体等が挙げられる。

#### 【0030】

脂肪酸カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ピメリン酸、スベリン酸、ウンデカン酸、ドデカンジカルボン酸、ブラシル酸、テトラデカンジカルボン酸、タプシン酸、ノナデカンジカルボン酸、ドコサンジカルボン酸、およびこれらの置換体、4,4'-ジカルボキシシクロヘキサンおよびその置換体等が挙げられる。

#### 【0031】

多価アルコール成分としては、ポリエチレンテレフタレートユニットを構成するエチレングリコールの他に、脂肪族ジオール、脂環式ジオール、および芳香族ジオールのいずれもが用いられ得る。

#### 【0032】

脂肪族ジオールとしては、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール等がある。脂環式ジオールとしては、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等がある。

#### 【0033】

芳香族ジオールとしては、2, 2-ビス(4'- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等のビスフェノール系化合物のエチレンオキサイド付加物；キシリレングリコール等がある。また、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールも多価アルコール成分として用いられ得る。

#### 【0034】

ポリエステルを調製するには、熱収縮性フィルムとしての特性を改良するために1種以上の多価カルボン酸成分または多価アルコール成分を組み合わせることが好ましく、組み合わせられる各成分の種類および含有量は、所望のフィルム特性、経済性等に基づいて適宜決定すればよい。ポリエステルは従来公知の方法で合成することができ、例えば、多価カルボン酸と多価アルコールとを直接反応させる直接エステル化法や、多価カルボン酸のアルキルエステルと多価アルコールとを反応させるエステル交換法等が採用可能である。ポリエステルの合成は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。

#### 【0035】

ポリエステルフィルムを製造するための原料組成物には、1種もしくはそれ以上のポリエステルが含有される。含有されるポリエステルが1種である場合には、エチレンテレフタレートユニットを含有する共重合ポリエステルとする。2種

以上のポリエステルを混合する場合には、共重合ポリエステルおよび／またはホモポリエステルの所望の組成の混合物とする。一般に共重合ポリエステルは融点が高いため、ペレット状態での乾燥時の取扱が難しい等の問題があるので、ホモポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ（1，4-シクロヘキセンジエチレンテレフタレート）等）と共重合ポリエステルの混合して用いることが好ましい。この範囲にコントロールすることで熱収縮の開始温度を好ましい範囲に制御することができる。

#### 【0036】

フィルムを製造するための原料組成物中には、上記ポリエステルの他に、必要に応じて各種の公知の添加剤を加えてもよい。添加剤としては、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウム等の滑剤；帯電防止剤；老化防止剤；紫外線吸収剤；着色剤（染料等）が挙げられる。

#### 【0037】

上記原料組成物は、公知の方法（例えば、押し出し法、カレンダー法）によりフィルム状に成形される。フィルムの形状は、例えば平面状またはチューブ状であり、特に限定されないが、易滑層をインラインコート法で形成するには、平面状フィルムが適している。

#### 【0038】

延伸方法としては、例えば、ロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等の公知の方法が採用できる。これらの方法のいずれにおいても、逐次2軸延伸、同時2軸延伸、1軸延伸、およびこれらの組み合わせで延伸を行えばよい。上記2軸延伸では、縦横方向の延伸は同時に行われてもよく、どちらか一方を先に行ってもよい。延伸倍率は1.0倍から7.0倍の範囲が好ましく、所定の一方向（主収縮方向となる）の倍率を3.5倍以上とすることが好ましい。

#### 【0039】

延伸工程においては、フィルムを構成する重合体が有するガラス転移温度（ $T_g$ ）以上でかつ例えば $T_g + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度で予熱を行うことが好ましい。延伸時のヒートセットでは、例えば、延伸を行った後に、 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ の加熱ゾ

ーンを約1～30秒通すことが推奨される。また、フィルムの延伸後、ヒートセットを行う前もしくは行った後に、所定の度合で延伸を行ってもよい。さらに上記延伸後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、この処理に引き続き、緊張状態を解除した後の冷却工程を付加してもよい。得られるフィルムの厚みは6～250 $\mu$ mの範囲が好ましい。

#### 【0040】

易滑層を形成するには、バインダー樹脂と滑剤成分とスルホン酸系成分を混合した原料を溶融押し出しすることで基体フィルム表面に積層する方法も採用可能であるが、前記したように、フィルム表面に水分散体の塗布液を塗工する方法が望ましい。いつ塗工するかについては、フィルム製膜工程中に塗工する方法（インラインコート）と、熱収縮性フィルム製造後に塗工する方法（オフラインコート）の2種類が考えられるが、コスト面的に有利である点、塗布後に延伸熱処理されるため易滑層とフィルムの密着性が良好となる点、さらに易滑層が強靱となる点、等のメリットが得られるインラインコートでの製造が最も好ましい。

#### 【0041】

インラインコート法では、リバースロール方式、エアナイフ方式、ファウンテン方式等の塗工方法を適宜選択し、ポリエステルをフィルム状に成形した未延伸フィルム、または、この未延伸フィルムを1軸延伸した後の1軸延伸フィルムに対し、その表面に易滑層用塗布液を平滑かつ均一な厚みに塗布すればよい。水を揮散させるために加熱乾燥工程を行ってもよい。この後、未延伸フィルムに塗工した場合は1軸または2軸延伸し、1軸延伸フィルムに塗工した場合は、未延伸方向へさらに1軸延伸することが好ましい。塗工後の延伸によって塗布層（易滑層）自体もフィルムに追従して延伸され、延伸時の加熱の効果も加わって、易滑層のフィルムに対する密着性が高まり、易滑層の強靱さが向上するからである。

#### 【0042】

易滑層の付着量（延伸後の熱収縮性ポリエステル系フィルム上に存在する量）としては、0.002～0.5 g/m<sup>2</sup>が好ましい。0.002 g/m<sup>2</sup>未満では、滑性、帯電防止効果が小さくなり、0.5 g/m<sup>2</sup>を超えると、フィルムの透明性の低下が発生する他、溶剤接着性の低下が起こるため、好ましくない。延伸

後のフィルムの易滑層が上記付着量の範囲に含まれるように、延伸倍率を考慮して初期の塗工量を決めるとよい。より好ましい付着量の下限は、 $0.005 \text{ g/m}^2$ であり、上限は $0.2 \text{ g/m}^2$ である。

#### 【0043】

易滑層は、熱収縮性ポリエステル系フィルムの少なくとも片面に形成されていればよい。ボトルを被覆したときの最外表面側に易滑層が形成されれば、本発明の目的が達成されるからである。従って、易滑層はフィルムの最外層となっている必要があるが、2軸延伸ポリエステル系フィルム（基体フィルム）と易滑層との間に他の層が形成されていてもよく、易滑層が形成されていない面側に他の層が積層されていてもよい。また、易滑層がフィルムの両面に形成されていても構わない。

#### 【0044】

易滑層が形成された熱収縮性ポリエステル系フィルムを収縮ラベルとして利用する場合は、チューブ化加工を行う。チューブ化加工は、1,3-ジオキソラン等の有機溶剤をフィルム端部の片面に塗布し、速やかにこの塗布面にフィルム他方端を圧着することにより行う。主収縮方向と直交方向に接着部を設けることが好ましい。溶剤接着力が不足する場合、ラベルの熱収縮装着時、または飲料ボトル取り扱い時にラベル接着部の剥離が発生するおそれがあるが、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの易滑層は、溶剤接着性を低下させる度合いが極めて少ないため、このようなトラブルは起こらない。

#### 【0045】

##### 【実施例】

次に本発明の内容および効果を実施例によって説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しないかぎり以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例で採用した評価法は次の通りである。

#### 【0046】

##### [動摩擦係数]

易滑層が形成されたフィルム面同士の動摩擦係数 $\mu_d$ を、JIS K 7125に準拠し、 $23^\circ\text{C}$ 、 $65\% \text{ RH}$ 環境下で測定した

## [帯電防止性]

帯電防止性（表面固有抵抗値； $10^9 \Omega$ ）は、表面抵抗器（KAWAGUCHI ERECTRIC WORKS製固有抵抗測定器）を用いて、印加電圧500V、23℃、65%RH環境下で測定した。

## 【0047】

## [ヘイズ]

ヘイズはJIS K6714に準じ、ヘイズメーター（日本精密機械社製）を用いて測定した。ヘイズが8.0%以下の場合を○、8.0%を超える場合を×とした。

## 【0048】

## [溶剤接着性]

溶剤接着性は、フィルム的一方の面に1,3-ジオキソランを塗布し、この塗布面に他方の面を圧着し、24時間放置した後に接着強度を測定することにより評価した。接着強度は、引張り試験に、試料（15mm幅）の溶剤接着部がチャック間のほぼ中央部となるようにセットして、23℃、引張速度200mm/minの速度で行った。接着強度が4N/15mmを超えるものを○、4N/15mm以下のものを×とした。

## 【0049】

## [温湯収縮率]

フィルムを10cm×10cmの正形状に切り取り、95℃の温湯（熱水）に10秒間浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げた後の試料の寸法（縦および横）を測定して、下記式によって算出される値であり、縦方向と横方向のうちの大きい方の値を主収縮方向の温湯収縮率とした。

$$\text{温湯収縮率 (\%)} = 100 \times (\text{加熱前寸法} - \text{加熱後寸法}) / \text{加熱前寸法}$$

## 実験No. 1

ポリエチレンテレフタレート6質量%、テレフタル酸100モル%とネオペンチルグリコール30モル%とエチレングリコール70モル%とからなるポリエステルを14質量%、ポリブチレンテレフタレート24質量%、およびテレフタル酸100モル%と1,4-シクロヘキサジメタノール30モル%とエチレング

リコール70モル%とから成るポリエステルを56質量%混合した含むポリエステル組成物を、280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

#### 【0050】

別途、ポリエステル樹脂の水分散液（商品名「TIE51」；竹本油脂製）を固形分で53質量%、ポリエチレンワックスの水系エマルジョン（商品名「HYTEC E-4BS」；東邦化学工業製）を固形分で40質量%、スルホン酸ナトリウム水溶液（商品名「エフコール214」；松本油脂製）を固形分で7質量%それぞれ含み、イソプロパノール（IPA）を30質量%含む水分散体を易滑層形成用塗布液とした。

#### 【0051】

続いて、前記未延伸フィルムに、上記塗布液をファウンテンダイ・スムージングバー方式で塗布し、フィルム温度が70℃になるまで加熱した後、テンターで横方向に4.0倍に延伸し、80℃で熱固定した。易滑層の付着量が0.05g/m<sup>2</sup>、厚み50μmの熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られた。

#### 【0052】

##### 実験No. 2

実験No. 1において、ポリエステル樹脂の水分散液の代わりにポリウレタン樹脂の水系分散液（商品名「ハイドランHW345」；大日本インキ工業製）を添加した以外は同様にして、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た

##### 実験No. 3

実験No. 1において、ポリエチレンワックスの水系エマルジョンの代わりにマイクロクリスタリンワックスの水系エマルジョン（商品名「ノプコ1245-M-SN」；サンノプコ製）とした他は同様の方法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

#### 【0053】

##### 実験No. 4

実験No. 2において、スルホン酸塩水溶液をジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム（商品名「TB702」；松本油脂製）へ変えた他は同様の方法によ

り、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0054】

実験No. 5

実験No. 2において、スルホン酸塩水溶液をアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（商品名「Invadine BCN」；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）した他は同様の方法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0055】

実験No. 6～13

表1に示したように、バインダー樹脂の種類および量、滑剤成分の種類および量、ステアリン酸成分の種類および量、易滑層の付着量を変更した以外は、実験例1～5と同様にして熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0056】

得られたフィルムの動摩擦係数、帯電防止性（表面固有抵抗値）、透明性（ヘイズ）、溶剤接着性および温湯収縮率を表1に示す。

【0057】

【表1】

実験 No.	バインダー樹脂 質量%:固形分	滑剤成分 質量%:固形分	ステアリン酸成分 質量%:固形分	易滑層の 付着量 $g/m^2$	動摩擦 係数 $\mu_d$	表面固有 抵抗値 $\log \Omega$	ヘイズ	溶剤 接着 性	温湯 収縮率 (%)
1	ポリエステル 53	ポリエチレン 40	パラフィンスルホン酸Na 7	0.05	0.17	10.2	○	○	60
2	ポリウレタン 53	ポリエチレン 40	パラフィンスルホン酸Na 7	0.05	0.20	10.6	○	○	62
3	ポリエステル 53	マイクロクリスタリン 40	パラフィンスルホン酸Na 7	0.05	0.22	11.0	○	○	61
4	ポリウレタン 53	ポリエチレン 40	ジフェニルエーテルスルホン酸Na 7	0.05	0.18	11.8	○	○	62
5	ポリウレタン 53	ポリエチレン 40	アルキルベンゼンスルホン酸Na 7	0.05	0.21	11.2	○	○	61
6	ポリウレタン 45	ポリエチレン 50	パラフィンスルホン酸Na 5	0.05	0.17	10.9	○	○	60
7	ポリエステル 53	マイクロクリスタリン 40	パラフィンスルホン酸Na 7	0.02	0.17	11.8	○	○	60
8	ポリエステル 59.5	マイクロクリスタリン 40	パラフィンスルホン酸Na 1	0.05	0.20	14.3	○	○	60
9	ポリウレタン 23	ポリエチレン 70	パラフィンスルホン酸Na 7	0.05	0.19	11.0	×	×	61
10	ポリウレタン 53	ポリエチレン 40	パラフィンスルホン酸Na 7	0.6	0.18	10.1	×	×	61
11	ポリエステル 20	マイクロクリスタリン 35	パラフィンスルホン酸Na 45	0.05	0.33	9.0	×	○	61
12	ポリウレタン 85	ポリエチレン 8	パラフィンスルホン酸Na 7	0.05	0.32	11.8	○	○	61
13	ポリウレタン 53	ポリエチレン 40	パラフィンスルホン酸Na 7	0.001	0.41	14.4	○	○	60

【0058】

表1から、実験No. 1～10では、易滑層同士の動摩擦係数 $\mu_d$ が0.27以下であり、本発明例である。これらは、滑剤成分とステアリン酸成分の量のバランスがよかったことがわかる。ただし、実験No. 8ではステアリン酸成分が

好ましい範囲よりも少ないため、 $\log \Omega$ が14を超えていた。また、実験No. 9では滑剤成分が好ましい範囲を超えていたため、ヘイズ（透明性）と、溶剤接着性が悪化していた。さらに、実験No. 10では易滑層が厚すぎて、ヘイズ（透明性）と溶剤接着性の低下を招いたことがわかった。

#### 【0059】

一方、実験No. 11～13は、易滑層同士の動摩擦係数 $\mu d$ が0.27を超えており、本発明における比較例である。No. 11ではステアリン酸成分が多すぎ、No. 12では滑剤成分が少なすぎて、滑り性が低下した。また、No. 13では、易滑層が薄すぎて、滑り性改善効果がほとんど発揮されなかったと考えられる。

#### 【0060】

実験No. 1～13のフィルムを、500mlの飲料入りPETボトルに装着し、熱収縮させた後、自動販売機に装填した。実験No. 1～10では、PETボトル500個の内、詰りの発生はなかったが、No. 11と12では、500個の内3個が詰り、実験No. 13では500個の内5個の詰りが発生した。

#### 【0061】

##### 【発明の効果】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、滑り性、帯電防止性に優れ、飲料用ラベルに使用した際、自動販売機での詰り防止に効果をもつフィルムであることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明性、印刷性、溶剤接着性等の熱収縮性フィルムとしての基本特性を備えつつ、フィルム外面の滑性にも優れ、自動販売機内でのトラブルを起こさない低コストの熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供する。

【解決手段】 主収縮方向の95℃における温湯収縮率が50%以上である熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、少なくともフィルム片面の最外層には、滑剤成分とスルホン酸系成分を含有する易滑層が形成されており、かつ、この易滑層同士の動摩擦係数 $\mu_d$ が0.27以下である熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

特願 2 0 0 3 - 0 3 1 3 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社